

2/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02763756 **Image available**
CERAMIC MATERIAL

PUB. NO.: 01-061356 [JP 1061356 A] = 64-61356
PUBLISHED: March 08, 1989 (19890308)
INVENTOR(s): NUNOGAKI NAOYA
 TOYAMA TETSUO
 INOKUCHI KAZUHIRO
 ITO NOBUE
APPLICANT(s): NIPPON DENSO CO LTD [000426] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
 NIPPON SOKEN INC [414575] (A Japanese Company or Corporation)
 , JP (Japan)
APPL. NO.: 62-218549 [JP 87218549]
FILED: September 01, 1987 (19870901)
INTL CLASS: [4] C04B-035/58; C04B-035/58; C04B-035/58; F23Q-007/00;
 H05B-003/10; H05B-003/48
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 24.2
 (CHEMICAL ENGINEERING -- Heating & Cooling); 30.4
 (MISCELLANEOUS GOODS -- Furniture); 43.4 (ELECTRIC POWER --
 Applications)
JOURNAL: Section: C, Section No. 607, Vol. 13, No. 260, Pg. 18, June
 15, 1989 (19890615)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a ceramic material useful as a heater supporting material for glow plug, having excellent electrical insulating properties and variable coefficient of thermal expansion, by packing aggregated parts of a specific additive with a parent material such as Si(sub 3)N(sub 4) and constituting a mutually separated sintered texture.

CONSTITUTION: (a) A parent material is obtained from one or more materials selected from Si(sub 3)N(sub 4), AlN and sialon. Then (b) an additive consisting of one or more materials selected from a carbide, silicide, nitride or boride of metal having a higher coefficient of thermal expansion than the parent material a is obtained. Then the component a is blended with the component b in the volume ratio of the component a and the component b of 5-25:95-75 and optionally ≥ 3 wt.% sintering auxiliary comprising alumina to give (c) mixed raw material powder. Then the component c is sintered by a hot press to form aggregated parts A having particles of the component b in an island state, to give a sintered texture wherein the aggregated parts are surrounded by the particles of the component a and a ceramic material having ≥ 10 (sup 5).omega.cm specific resistance of sintered material is obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

合、又はこれらの材料中に金属を埋設した場合には、両者の熱膨張差に起因する熱応力により、熱疲労が生じ、しばしば破壊に至ることが知られている。これらの対策としては、 Si_3N_4 中に Al_2O_3 を分散させることにより、その熱膨張係数を制御する技術が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来技術では、 Si_3N_4 中に Al_2O_3 が固溶することにより、焼結体の物性値が変動する。又 Al_2O_3 の固溶に従い高熱膨張物質たる Al_2O_3 が減少し、その結果、充分な熱膨張係数の増大効果が得られないという問題が生じている。

本発明は、電気絶縁性を具備すると共に焼成時の固溶反応等による物性値の変動等の生じない熱膨張率の可変なセラミック材料を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

〔実施例〕

母材として窒化珪素 Si_3N_4 を選び、添加物として珪化モリブデン MoSi_2 を選んだ。そして、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ の Si_3N_4 80体積%、 $0.9\mu\text{m}$ の MoSi_2 20体積%の混合粉末に、焼結助剤の種類と添加量を変化させて加え、ホットプレス焼成した。

即ち、 Si_3N_4 と MoSi_2 を上記割合に配合した混合粉末をエタノール等の溶媒とともに混合、攪拌した後、可塑性たるジブチルフルタレートに結合剤たるポリビニルブチラル（重合度1000）を添加し、更に混練を行い、粘度 $3 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4 \text{ poise}$ のスラリーを調整し、ドクターブレード法にて乾燥後の厚さが 0.7mm となるセラミック・グリーンシートを作成した。このシートの複数枚を積層し約 120°C で圧着した後、アルゴンガス（ Ar ）中 1700°C 、圧力 500kgf/cm^2 の条件下、30分保持でホットプレス焼成を行い、セラミック焼結体を得た。

本発明のセラミック材料は、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロンのうち少なくとも一種よりなる母材中に、熱膨張率の大きい物質である金属の炭化物、珪化物、窒化物、ホウ化物中より選ばれた少なくとも一種の材料よりなる添加物を分散させ、焼結させることにより、添加物（金属化合物）粒子が島状の凝集部を形成しており、この凝集部を母材粒子で取り囲んだ焼結組織とすることにより、導電物質たる金属化合物を含有するにもかかわらず、絶縁性を保持するよう構成した。

〔作用効果〕

このように、セラミック母材中に金属化合物を電気絶縁性を保持したまま、含有させたことにより、各母材のもつ優れた特性を活かしつつ、その熱膨張係数を増大させることが可能となる。これにより、金属化合物を含有しない状態では、金属との熱応力の発生による、熱疲労等の問題により、従来不可能であった用途に適用可能なセラミック材料を提供することができる。

得られたセラミック焼結体の組織は、模式的に第1図に示すようになっており、 MoSi_2 の粒子は島状の凝集部を形成しており、これらの凝集部は母材である Si_3N_4 粒子で包まれており、凝集部は互いに分断されたものとなっている。

また、得られたセラミック焼結体につき、比抵抗を測定した。結果を第1表に示す。

（以下余白）

第 1 表

	Si ₃ N ₄ 粒径 (μm)	MoSi ₂ 粒径 (μm)	焼結助剤及び添加量 (重量 %)	比抵抗 (Ω・cm)
1	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =4, Al ₂ O ₃ =2	2.2×10 ³
2	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =4, Al ₂ O ₃ =4	10 ¹⁰ 以上
3	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, Al ₂ O ₃ =0	1.7×10 ⁻¹
4	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, Al ₂ O ₃ =1	5.2×10 ¹
5	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, Al ₂ O ₃ =2	4.3×10 ³
6	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, Al ₂ O ₃ =3	10 ¹⁰ 以上
7	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, Al ₂ O ₃ =4	10 ¹⁰ 以上
8	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, MgAl ₂ O ₄ =1	5.8×10 ⁴
9	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, MgAl ₂ O ₄ =2	10 ¹⁰ 以上
10	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, MgAl ₂ O ₄ =3	10 ¹⁰ 以上
11	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =8, MgAl ₂ O ₄ =4	10 ¹⁰ 以上
12	0.6	0.9	Y ₂ O ₃ =12, MgAl ₂ O ₄ =0	2.0×10 ⁻¹

第 2 表

	Si ₃ N ₄ 含有量 (体積%)	MoSi ₂ 含有量 (体積%)	比抵抗 (Ω・cm)
11	100	0	10 ¹⁰ 以上
12	95	5	10 ¹⁰ 以上
13	90	10	10 ¹⁰ 以上
14	85	15	10 ¹⁰ 以上
15	80	20	10 ¹⁰ 以上
16	75	25	6×10 ⁴
17	70	30	2×10 ³

更に第2図より、例えばMoSi₂の含有量を20体積%とした場合の熱膨張係数は $4.2 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ であることがわかる。例えば高融点金属であるタングステンWを埋設した場合を考えると、タングステンの熱膨張係数は、 $4.4 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ であるのでその差は $0.2 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ である。これに対し、MoSi₂の含有量が0%の場合の熱膨張差は、 $1.2 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ であるのでMoSi₂を20体積%含有させることにより熱膨張差を80%低減することが可能となり、これによ

セラミック電気絶縁材としては比抵抗 10^3 、好ましくは 10^7 Ω cm ないしそれ以上が必要であり、このような絶縁化はAl₂O₃を3重量%ないしそれ以上、またMgAl₂O₄を2重量%ないしそれ以上添加することにより可能となることがわかる。

なお、焼結助剤としては上記のものに限らず、MoSi₂とぬれ性が悪く、Si₃N₄とはぬれ性のよいもの又は焼結時に極めて粘度の低いガラス相をなすものが用いられ得る。

更にMoSi₂の含有による熱膨張率の変化及び絶縁性の変化を調べるため、焼結助剤としてY₂O₃を8重量%、Al₂O₃を4重量%添加し、MoSi₂の含有量を変化させて比抵抗を測定した。結果を第2図及び第2表に示す。

第2表より少なくともMoSi₂含有量が25%以下、好ましくはMoSi₂の含有量が20%以下ならば必要な絶縁性能が得られることがわかる。

り熱膨張差に起因する熱応力の発生を極めて小さくすることができる。

なお、母材として窒化珪素、添加物として珪化モリブデンの場合に関して述べたが、母材が窒化アルミニウムAlN、サイアロン又は窒化珪素・窒化アルミニウム・サイアロンから2～3種選んだ混合物でもよく、添加物も他の金属の珪化物、炭化物、窒化物、又はホウ化物でも同様な効果が期待し得る。一例を第3表に示す。

(以下余白)

表 3

母材	組成比 (体積%)	添加物	組成比 (体積%)	焼結助剤 (重量%)	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	熱膨張率 ($\times 10^{-6} \text{deg}^{-1}$)
Si_3N_4	95	WSi_2	5	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.31
Si_3N_4	85	WSi_2	15	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.73
Si_3N_4	75	WSi_2	25	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	9×10^{-10}	4.26
Si_3N_4	95	TiN	5	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.37
Si_3N_4	85	TiN	15	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.99
Si_3N_4	75	TiN	25	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	3×10^{-10}	4.78
Si_3N_4	95	TiC	5	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.34
Si_3N_4	85	TiC	15	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.86
Si_3N_4	75	TiC	25	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	2×10^{-10}	4.51
Si_3N_4	95	ZrB_2	5	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.33
Si_3N_4	85	ZrB_2	15	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	10^{-10} 以上	3.78
Si_3N_4	70	ZrB_2	25	$\text{Y}_2\text{O}_3=8, \text{Al}_2\text{O}_3=4$	8×10^{-10}	4.37

Si_3N_4 粉末の平均粒径は $0.6 \mu\text{m}$ である。

セラミック材2とパイプ4とはセラミック材2の表面にニッケルメッキを施した後、ロウ付けを行うことにより結合してある。またパイプ4とハウジング5はロウ付けにより結合してある。

上記構造の本発明のグローブラグにおいて、セラミック材2とヒータ1を $1560^\circ\text{C} \sim 1760^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ にてアルゴン1気圧下でホットプレスにより一体焼結したもののについてその耐熱衝撃性能と、セラミック材2およびパイプ4の接合強度に関するテストを行った。

また比較材として、セラミック材2を Si_3N_4 とし、他は本発明と同一構造としたもののについても同様のテストを行った。

耐熱衝撃性能はスポーリング試験、即ちグローブラグに電圧を印加して所定の温度に飽和発熱させた後、 20°C の水中にパイプ4から突出する先端部を浸漬し、表面に発生するクラックの有無を調査することにより評価した。また接合強度は、セラミック材2の先端をパイプ4方向に加圧し、

上述のセラミック焼結体の適用例を第3図に示す。エンジンあるいはバーナーに用いられるグローブラグを示す第3図において、断面四角形の棒状セラミック材2の先端には、タングステン細線よりなるヒータ1が埋設してある。セラミック材2には先端がヒータ1に接続するタングステンの通電線3a、3bが埋設してある。セラミック材2の外周には金属パイプ4を取付け、該パイプ4に筒状の金属ハウジング5の一端が接合してある。通電線3aの後端はセラミック材2の基端まで延びて基端に嵌着した金属キャップ6に接続し、キャップ6およびニッケル線7を介して図示しない電源に接続してある。通電線3bの後端は金属スリーブに接続してある。セラミック材2は MoSi_2 20体積%および Si_3N_4 80体積%の混合粉末に Y_2O_3 、 Al_2O_3 を MoSi_2 と Si_3N_4 の総量に対して各々7重量%、3重量%添加した混合物の焼結体であって、セラミック材2とヒータ1は一体焼結してある。

上記 MoSi_2 粉末の平均粒径は $0.9 \mu\text{m}$ で、

セラミック材2がパイプ4中へ陥没する至る限界点をもって評価した。結果を第4表および第5表に示す。第4表において×印はクラックの発生を示す。

第4表より知られるように、本発明では、ヒータ線とセラミック材の熱膨張率の差から生じる熱応力を著しく低減でき、従って耐熱衝撃性は大きく向上する。また、第5表より知られるように、窒化珪素に金属化合物が添加されているため、セラミック材へのニッケルメッキの固着性が向上し、従ってセラミック材とこれを含む金属パイプとの接合強度が著しく向上する。

(以下余白)

第 4 表

スポーリング温度(℃)	400	450	500	550	600	650	700
比較例	○	○	○	○	×	×	×
本発明	○	○	○	○	○	○	○

第 5 表

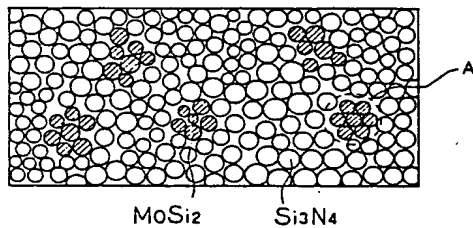
抜 け 強 度 (kg)	600	1,000	1,400
比較例	←→		
本発明			←→

4. 図面の簡単な説明

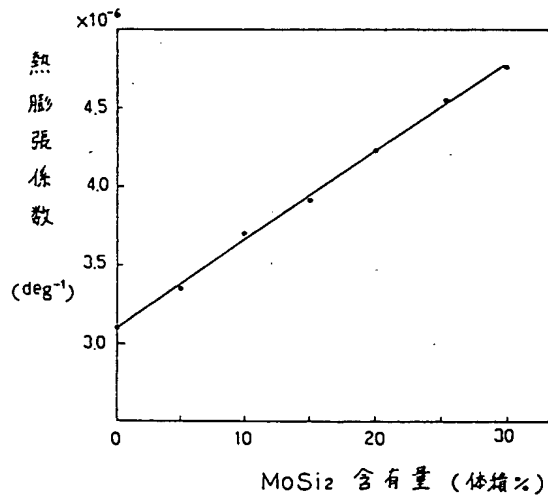
第1図は、本発明セラミック材料の実施例の組織を示す模式図、第2図は本発明の実施例の性質を示す特性図、第3図は適用例であるグローブラグを示す断面図である。

2…セラミック材、A…凝集部。

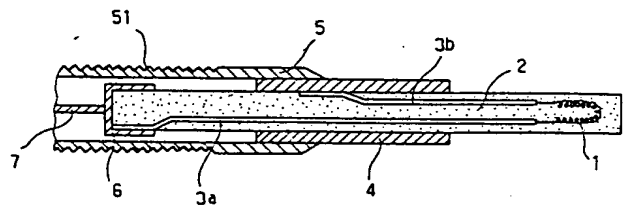
代理人弁理士 岡 部 隆



第 1 図



第 2 図



第 3 図

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F 23 Q 7/00
H 05 B 3/10
3/48

X-7411-3K
C-7719-3K
7719-3K